

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321214

(P2003-321214A)

(43) 公開日 平成15年11月11日 (2003.11.11)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	サーチコード(参考)
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 F 4 G 1 4 6
C 08 G 61/10		C 08 G 61/10	4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-131470(P2002-131470)

(22) 出願日 平成14年5月7日(2002.5.7)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 國武 雅司

熊本県熊本市渡鹿11丁目16合同宿舍1-44

(72) 発明者 坂田 真砂代

熊本県熊本市徳王町271-5

(72) 発明者 平山 忠一

熊本県熊本市下南部3丁目11-63

(74) 代理人 10008/675

弁理士 筒井 知

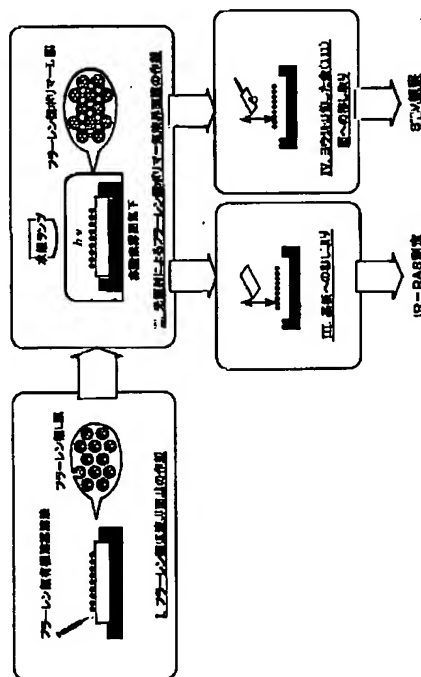
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン類の二次元ポリマー薄膜とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フラーレン類のポリマーから成る薄膜(超薄膜)を作製することのできる新しい技術を提供する。

【解決手段】 有機溶媒(例えばクロロホルム)に溶かしたフラーレン類(例えば、 C_{60})を水面上に添加して該フラーレン類の薄膜を形成し、この水面上に形成されたフラーレン類の薄膜に非酸素雰囲気下に紫外線を照射して該フラーレン類のポリマーから成る薄膜を形成し、さらに、このフラーレン類のポリマー薄膜を基板に移し取る各工程を含むフラーレン類のポリマー薄膜の製造方法による。 C_{60} に代表されるフラーレン類の二次元ポリマーから成る薄膜が得られる。



(2) 003-321214 (P2003-321214A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒に溶かしたフラーレン類を水面上に展開して該フラーレン類の薄膜を形成する工程、水面上に形成された前記フラーレン類の薄膜に非酸素雰囲気下に可視光を照射して該フラーレン類のポリマーから成る薄膜を形成する工程、および、前記フラーレン類のポリマー薄膜を基板に移し取る工程、を含むことを特徴とするフラーレン類のポリマー薄膜の製造方法。

【請求項2】 フラーレン類の二次元ポリマーから成ることを特徴とする薄膜。

【請求項3】 フラーレン類が C_{60} であることを特徴とする請求項2に記載の薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能性薄膜（超薄膜）を作製する技術分野に属し、特に、フラーレン類のポリマーから成る新規な薄膜とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フラーレンとは、 C_{60} をはじめとする球殻状炭素分子であり、1985年にクロトーとスモーリーにより発見されて以来、そのユニークな構造が注目され、研究ツールとして広範に利用されているのみならず、新たな機能性材料を創製し得るものとして応用面でも高い期待が寄せられている。しかし、フラーレンの応用開発は、その発見時のインパクトに比べて現実には必ずしも充分に進んでいない。その一因は、フラーレンが、各種の機能材料として使用されるのに便宜なポリマー薄膜として作製することが困難であるためと考えられる。

【0003】光重合、高圧重合またはインターカレート法による重合などの手段により、フラーレンが固体状態または適当な溶媒に溶かした溶液状態で重合されると塊状（バルク状）のポリマーになることは従来からも報告されている（例えば、Bin. Ma, Alice M. Milton, Ya-Ping Sun, Chem. Phys. Lett., 288, 855 (1998)）。しかし、このようなポリマーは何にも溶けず機能材料として利用するには困難である。これは、フラーレンが球殻状構造の周囲全体にわたって重合性部位（二重結合）を有するので三次元的に重合するためである。 C_{60} に代表されるフラーレンのポリマーから成る薄膜が得られれば、その耐食性に由来するフォトレジスト、導電性に由来する電子デバイス、磁性に由来する磁性材料、あるいは、超硬性に由来する耐熱材料等としての各種の応用展開が期待されるが、そのための技術は未だ確立されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フラーレン類のポリマーから成る薄膜（超薄膜）を作製することのできる新しい技術を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、検討を重ね

た結果、気液界面での光重合を利用することにより上述の目的を達成し本発明を導き出したものである。かくして、本発明に従えば、有機溶媒に溶かしたフラーレン類を水面上に展開して該フラーレン類の薄膜を形成する工程、水面上に形成された前記フラーレン類の薄膜に非酸素雰囲気下に可視光を照射して該フラーレン類のポリマーから成る薄膜を形成する工程、および、前記フラーレン類のポリマー薄膜を基板に移し取る工程、を含むことを特徴とするフラーレン類のポリマー薄膜の製造方法が提供される。

【0006】本発明は、さらに、上記のような方法によって製造され、フラーレン類の二次元ポリマーから成ることを特徴とする薄膜を提供する。本発明が適用されるのに好ましいフラーレンは C_{60} である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、図1に概示する本発明に従いフラーレン類のポリマー薄膜を製造する各工程に沿って、本発明の実施の形態を説明する。

水面上でのフラーレン類の薄膜形成

本発明に従いフラーレン類のポリマー薄膜を製造するには、まず、水面上でフラーレン類の薄膜を形成する。この工程は、単分子膜作製法の1つとしてよく知られた気液界面上でラングミュア・ブロッジェット（Langmuir-Blodgett）膜またはラングミュア（Langmuir）膜（以下、L膜と略称することがある）を作製する手法に準じて実施される。すなわち、フラーレン類を適当な有機溶媒（展開溶媒）に溶かし、これを大気中でトラフ（水槽）に入れた清浄な水（純水）の表面上に滴下して該フラーレン類の分子を展開、すなわち水面上に広げる（図1のI参照）。

【0008】ここで、本発明が適用されるフラーレン類としては、 C_{60} が代表的であり、本発明は C_{60} に適用されるのが好ましいが、 C_{70} 、 C_{80} 、 C_{90} のような高次フラーレンにも適用可能である。さらに、それらのフラーレンが適当な修飾基で修飾されたフラーレン誘導体であって、水面上で展開され得るものも本発明が適用されるフラーレン類に包含されるものとする。特に、スルホン酸基、硫酸エステル、カルボキシル基、リン酸基、水酸基などの親水基またはそれらの親水基を含む原子団で修飾されたフラーレン誘導体は、水面上での薄膜形成性に優れ、本発明において用いられるのに好ましい。

【0009】フラーレン類の展開溶媒として使用される有機溶媒としては、フラーレン類を溶解し得るとともに展開後に容易に揮発して水面上に残存しないものであれば特に限定されない。好適な有機溶媒の例としては、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。

【0010】L膜を作製する通常の方法においては、対象分子を水面上で膜状に展開した後、該膜分子が展開されている水面の面積をせばめて、膜を圧縮することが行

(3) 003-321214 (P2003-321214A)

われる。しかし、本発明のフラーレン類の薄膜形成工程においては、一般に、このような圧縮操作は行わなくてよい。すなわち、採用する水面の面積に応じて、所定の濃度（分子数）のフラーレン類を展開させるだけで、実質的に単分子の層から成るフラーレン類の薄膜が形成される。但し、多層から成るフラーレン類の薄膜を形成することが所望される場合には、フラーレン類を水面上に展開した後に該水面をせばめるよう軽く圧縮してもよい。したがって、本発明に関連して用いるフラーレン類の薄膜またはフラーレン類のポリマー薄膜という語は、一般的には、実質的に単分子層のフラーレン類またはフラーレン類のポリマーから成る薄膜を指称するが、さらに、必要に応じて多層化されたフラーレン類またはフラーレン類のポリマーから成る100nm程度以下の厚さの超薄膜も包含するものとする。

【0011】フラーレン類のポリマー薄膜の形成

本発明の特徴は、以上のようにして得られたフラーレン類の気液界面膜（L膜）を、次に、光照射工程に供することにある。すなわち、水面上に形成されたフラーレン類の薄膜は、非酸素雰囲気下に、従来よりフラーレン類の重合に用いられたのと同様に、可視光を照射される（図1のII参照）。非酸素雰囲気は、L膜を形成しているトラフを密閉しヘリウム（または窒素）を満たすことにより確保される。可視光の照射は、ガラスフィルターを装着して～360nmの紫外線光を発する水銀ランプを用いて実施される。紫外線の照射時間は、フラーレン類の種類、展開溶媒の種類、展開面積、水銀ランプの出力などの条件に依存するが、一般的には、数時間～30時間程度照射する。

【0012】本発明に従えば、以上のように、フラーレン類の薄膜（L膜）を光照射することにより、該フラーレン類が重合して、そのポリマーから成る薄膜が形成される。すなわち、実質的に単分子層（または、所望に応じて2～3層の分子層）のフラーレン類分子から成る気液界面膜がそのまま光重合に供されることにより、該フラーレン類分子が二次元的に重合したポリマーから成る薄膜が形成される。本発明に従えば、このように、従来から報告されているポリマーとは異なる二次元ポリマーが得られることは、赤外吸収分光法や走査型トンネル顕微鏡等を用いる分析により確認することができる（後述の実施例参照）。

【0013】基板への移し取り

以上のようにして作製されたフラーレン類のポリマー薄膜は、最後の工程として、基板に移し取られることにより採取される。この工程は、L膜作製分野でよく知られた所謂水平付着法、すなわち、基板を水面とほぼ平行にして水面に接触させフラーレン類のポリマー薄膜を該基板に付着させ引き上げるにより行う（図1のIII）。このようなフラーレン類のポリマー薄膜に対する好適な基板としては、例えば、金、白金などの金属を蒸

着させたガラス板、マイカ表面、ポリマー表面、半導体表面などが挙げられる。

【0014】

【実施例】以下に、本発明の特徴を更に具体的に明らかにするため実施例を示すが、本発明はこの実施例によって制限されるものではない。

実施例1：C₆₀ポリマー薄膜の調製

フラーレン類としてC₆₀を用い、図1に示す工程に沿ってそのポリマー薄膜を調製した。まず、0.1mMのC₆₀クロロホルム溶液を純水で満たしたトラフ（水面面積：7.3cm×4.3cm）上にマイクロシリンジを用いて、大気中で70μl展開してC₆₀気液界面膜（C₆₀L膜）を作製した（図1のI）。次に、トラフ全体を密閉容器で覆い、容器内の雰囲気気をヘリウム（He）で置換した。このHeガス雰囲気下で、上記のように作製したC₆₀L膜に450Wの中圧水銀ランプ（ウシオ電機社製UM-452）を照射C₆₀ポリマーL膜を作製した（図1のII）。次いで、光照射後のC₆₀ポリマーL膜を、ガラス板に蒸着させた蒸着金に移し取り（図1のIII）、その構造変化を赤外分光法（IR-RAS）で確認した。図2は、IR-RASによる赤外吸収スペクトルの経時変化を示すものである。なお、比較用として、従来から知られているC₆₀（モノマー）、C₆₀ダイマー、およびC₆₀ポリマー（三次元ポリマー）の赤外吸収スペクトルを示すために、C₆₀の溶液中光重合に関する文献（Bin. Ma, Alice M. Milton, Ya-Ping Sun, Chem. Phys. Lett., 288, 855 (1998)）に記載のデータを図3としている。図2に示されるように、出発材料として用いたC₆₀粉末には4つの鋭い吸収ピーク（526cm⁻¹、575cm⁻¹、1182cm⁻¹、1428cm⁻¹）が認められ（図2のA）、これは図3に示す文献のデータとも一致している。しかし、C₆₀の気液界面膜（C₆₀L膜）に光照射して得られる赤外吸収スペクトルは、図3に示されるようなC₆₀モノマー、C₆₀ダイマーおよびC₆₀ポリマー（三次元ポリマー）のいずれのスペクトルとも異なる。特に、C₆₀L膜に光照射すると、1461cm⁻¹に新たな吸収ピークが出現し、この吸収ピークは光照射時間の延長に伴い大きくなり、24時間を過ぎると飽和に達している（図2のB～E）。また、図4はこのことを更に明らかにするため、1428cm⁻¹における吸収ピーク（C₆₀モノマーに帰属）に対する1461cm⁻¹における吸収ピークの強度比の経時変化を示すものである。図2および図4に示されるように、C₆₀L膜を光重合することにより、従来のC₆₀の溶液中光重合とは異なる重合物（ポリマー）が得られ、本実施例の場合では、20時間程度でその重合がほぼ終了していることが理解される。

【0015】実施例2：STMによるC₆₀ポリマーL膜の構造確認

実施例1により調製されたC₆₀ポリマー薄膜（C₆₀ポリマーL膜）の表面構造を調べるために走査型トンネル顕

(4) 003-321214 (P2003-321214A)

微鏡 (STM) による観察を行った。 C_{60} ポリマー-L 膜が二次元ポリマーを形成しても、その各 C_{60} 分子の間の距離は、 C_{60} のモノマー、ダイマーあるいはトリマーのような低分子の C_{60} における分子間距離と殆ど変わらないため、単に金基板上などに配列された状態で観察してもそれらの間で見え方に相違は得られない。そこで、基板としてヨウ素修飾した金 (111) 面 (I/Au 面) を用い、これに C_{60} ポリマー-L 膜を移し取り、STM 観察を行った。I/Au 面は、単なる Au 基板に比べて吸着力が弱いため、 C_{60} のモノマー、ダイマーあるいはトリマーの場合はそれらの分子が動き回るため STM で観察できないが、 C_{60} が薄膜 (超薄膜) 状態で重合して二次元ポリマーを形成していれば分子間の動きが止まり STM により観察可能と考えられるからである。図 5 は、以上のことを模式的に説明するものである。かくして、実施例 1 に記載の方法に従い光照射 (2 時間) により作製された気液界面膜 (L 膜) をヨウ素修飾した Au (111) 面上に移し取り 0.1 mM 過塩素酸溶液中 (電位 $E = -200$ mV) で STM で観察したときの写真を図 6 に示す。図に示されるように I/Au 表面上に顕著な配列構造が観察され、光照射により C_{60} が二次元的に重合してポリマーを形成していることを裏づけている。これに対して、比較のために、 C_{60} 気液界面膜 (L 膜) を光照射を行うことなく I/Au 面に移し取り、同様に STM 観

察したところ、光照射後の気液界面膜 (L 膜) におけるような配列構造は全く認められなかった。

【0016】

【発明の効果】本発明は、 C_{60} に代表されるフラレーン類のポリマーを薄膜化することを可能にしたものであり、これによって、機能性材料としてフラレーン類の新しい用途開発に資することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に従いフラレーン類のポリマー薄膜を製造する工程を示す。

【図 2】本発明に従い作製された C_{60} の薄膜に光照射したときの赤外吸収スペクトルの経時変化を示す。

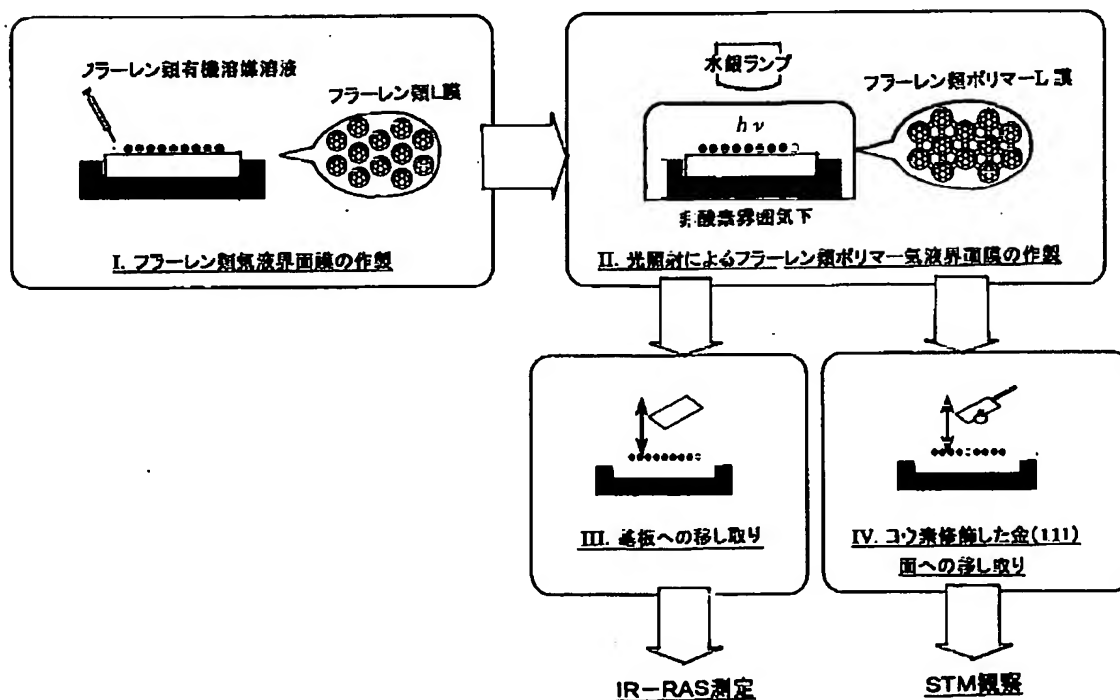
【図 3】従来から知られている C_{60} モノマー、 C_{60} ダイマーおよび C_{60} 三次元ポリマーの赤外吸収スペクトルである。

【図 4】本発明に従い作製された C_{60} の薄膜に光照射したときの $1461\text{ cm}^{-1}/1428\text{ cm}^{-1}$ スペクトル強度の経時変化を示す。

【図 5】 C_{60} および C_{60} ポリマーの Au 基板上および I/Au 基板上における STM 観察による見え方の違いを説明する模式図である。

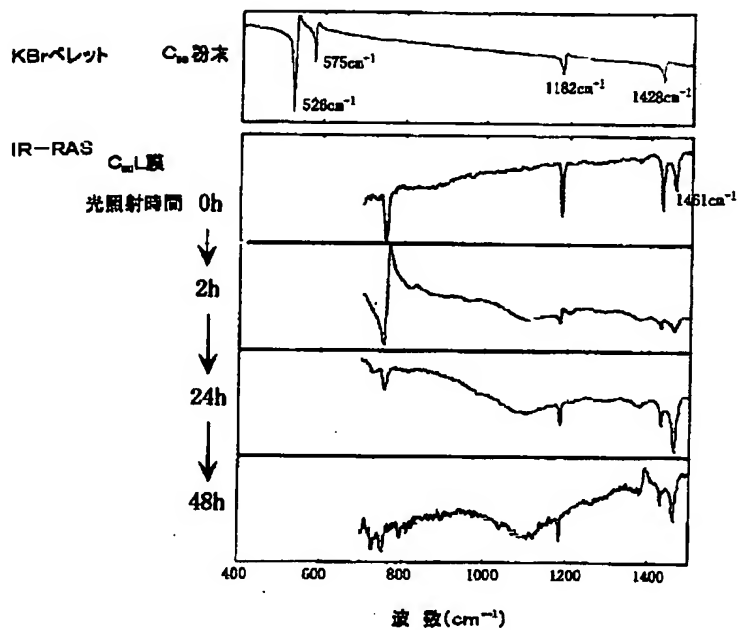
【図 6】本発明に従い作製されたヨウ素修飾金面上の C_{60} ポリマー薄膜の表面構造を示す走査型トンネル顕微鏡写真である。

【図 1】

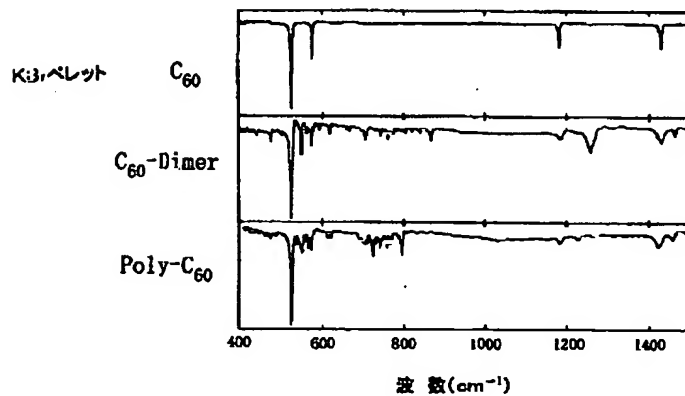


!(5) 003-321214 (P2003-321214A)

【図2】

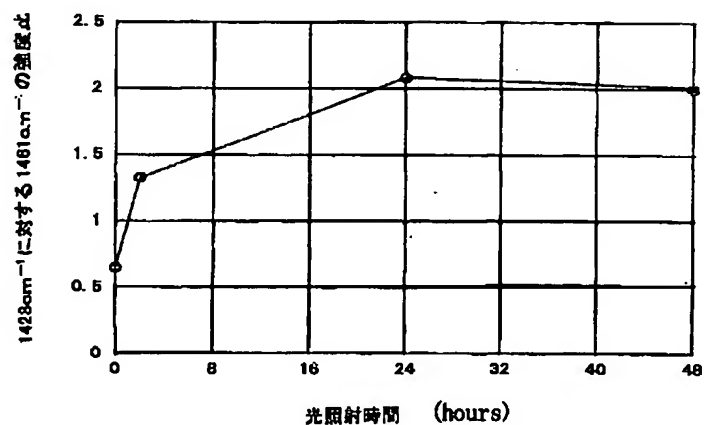


【図3】



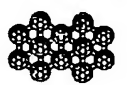
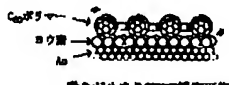


(6) 003-321214 (P2003-321214A)

【図4】

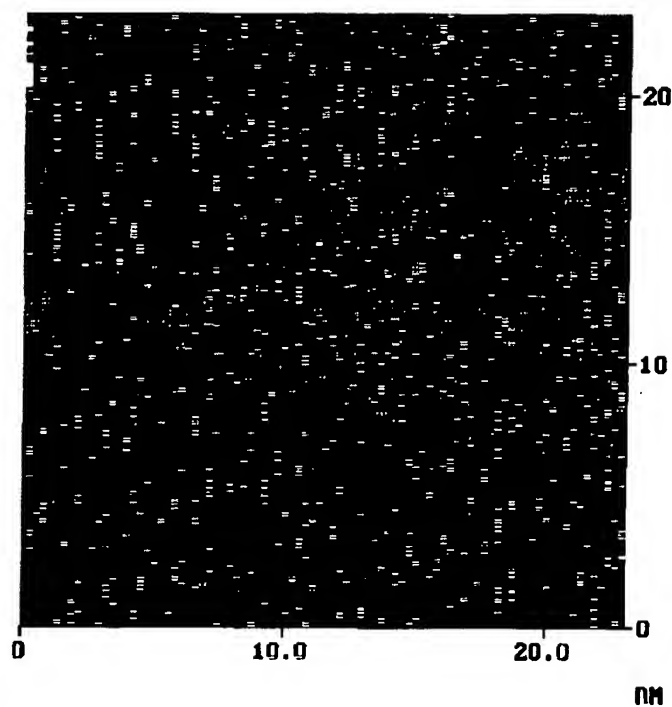


【図5】

	Al ₂ O ₃ 基板上での配列構造	吸着力の弱いI/Al ₂ O ₃ 基板上
C ₆₀	 <p>分子間距離 約1.0nm</p>	 <p>動き回るためSTMで観測できない</p>
C ₆₀ ポリマー	 <p>分子間距離 0.90~0.95nm</p>	 <p>動きが止まりSTMで観測可能</p>

!(7) 003-321214 (P2003-321214A)

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 高山 理
熊本県熊本市薬園町3-15レオパレス薬園
203

(72)発明者 上村 忍
熊本県熊本市黒髪4丁目7-24飯塚アパー
トA-1
Fターム(参考) 4G146 AA09 AB07 BA04 BC02 BC15
BC47 CB17
4J032 CA12 CC01 CE11 CE20 CE24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED OR COLOR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.